

明細書

電気二重層キャパシタ及びその製造方法とこれを用いた電子機器

技術分野

5 本発明は各種電子機器に使用される電気二重層キャパシタ（以後EDLCという）及びその製造方法とこれを用いた電子機器に関する。

背景技術

10 電解液と接触して使用される電極金属材料を利用するEDLC等のキャパシタに関し、その内部抵抗を小さくできる電極金属材料を提供する方法が、特開平11-288849号公報（文献1）と特開2001-297952号公報（文献2）に開示されている。それらは、アルミニウム等の弁金属上にカーボン粒を固定してアルミニウムと電極活性炭間の電気的接続を確保することにより電極の内部抵抗を低減する方法である。また、特開2000-269095号公報（文献3）には、表面に凹凸を有する集電体上にカーボンブラック粒子を敷き詰めることで導電層を形成し、EDLCの内部抵抗を低減する方法が開示されている。なお、上記3つの方法では、いずれも集電体および電極はすべてアルミニウム単体および炭素単体で形成されている。

一方、上記文献1および文献2によれば、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われている。この酸化皮膜の形成電位は、例えばCV測定（サイクリックボルタンメトリ）にて測定される酸化側の反応電位によって検知できる。図20にそ

の C V 測定の一例を示す。図 2 0 において、横軸は電位、縦軸は電流を示している。参照電極は A g / A g + 電極、対極は P t を用いた。作用極はアルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極とを用いて、それらを比較したものである。この 5 結果から、アルミニウム電極と、カーボン粒が固定されたアルミニウム電極とでは、その反応電位はほぼ等しいことが分かる。つまり、両電極ともにアルミニウムに酸化皮膜が形成されていることを示している。

さらに、このように構成された E D L C は静電容量が大きく大 10 電流を流すことができるので、電気自動車 (E V) 等の電子機器に利用することができる特開平 1 0 - 2 7 1 6 1 1 号公報 (文献 4) に開示されている。

しかしながら上記従来の構成では、アルミニウムにカーボン粒を固定し、アルミニウムをエッティングすることによりカーボン粒 15 を半分アルミニウムに固定し、カーボン粒をわずかに突出させるという複雑かつ制御が困難なプロセスを経て電極が形成されるという課題があった。

また、電気的接続をカーボン粒のみに依存するため、カーボン粒の固定の信頼性が導通確保にとって非常に重要となる。またアルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で覆われるため 20 に導通に寄与しない。このように導通部分 (カーボン粒部分) と非導通部分 (酸化皮膜部分) とを同一アルミニウム箔表面上に設けているため、導電性と耐電圧を同時に満足させるのは困難である。

さらに、アルミニウム部分は電解液水分に起因する酸化皮膜で 25 覆われるため、この酸化皮膜が形成される際の反応により電位窓

の広さが制限され、耐電圧が制限されるという課題があった。

また、文献4に記載されたEDLCは、その耐電圧を高くすることができないため、例えば、EVに電源ユニットとして用いた場合、大量のEDLCを直列に接続しなければならない。例えば、

5 EDLCの耐電圧を2V、必要な電圧を400Vとした場合には200個のEDLCが必要となる。その結果、上記電源ユニットが大型化してしまう。すなわち、各々のEDLCの耐電圧を高くすることが、上記電源ユニットを小型化するための必須条件となる。一方、電解液の耐電圧を向上させる検討も行われており、比較的耐電圧の高い電解液が開発されている。

EDLCの耐電圧の低い原因としては、アルミニウム製の電極箔が劣化するということが挙げられる。そのため、この場合には比較的耐電圧の高い電解液を用いたとしても、EDLCとしての耐電圧は低くなってしまうという問題があった。

15

発明の開示

本発明は、一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で巻回された素子、あるいは一対の分極性電極がその間にセパレータを介在させた状態で積層された素子を電解液と共にケース内に挿入して封止してなる電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極を構成する電極材料に炭素とアルミニウムからなる合金を含むものを用いた電気二重層キャパシタを提供する。

また、分極性電極を構成する電極箔の少なくとも1枚をアルミニウム製とし、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成を有する電気二重層キャパシタを提供する。

また、ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った構成を有する電気二重層キャパシタを提供する。

図面の簡単な説明

5 図 1 は本発明の実施の形態 1 による E D L C の電極を作製する方法を示す製造工程図である。

図 2 A は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C の構成を示す一部切り欠き斜視図である。

10 図 2 B は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C 素子の構成を示す要部断面図である。

図 3 は本発明の実施の形態 1 による巻回形の E D L C 素子の集電体電極の酸化側の反応電位を示す特性図である。

図 4 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の構成を示す一部切り欠き斜視図である。

15 図 5 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の斜視図である。

図 6 A は本発明の実施の形態 2 による E D L C の充電状態における原理を示す断面図である。

図 6 B は本発明の実施の形態 2 による E D L C の放電状態における原理を示す断面図である。

20 図 7 A と 7 B は本発明の実施の形態 2 による E D L C の製造工程を示す断面図である。

図 8 A - 8 C は本発明の実施の形態 2 による E D L C の電極箔の断面図である。

25 図 9 は本発明の実施の形態 2 による E D L C の陽極の耐電圧特性図である。

図 10 A は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使用される電極体のプラズマ処理前の断面図である。

図 10 B は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使用される電極体のプラズマ処理後の断面図である。

5 図 11 A は本発明の実施の形態 4 による E D L C に使用されるケースの加工前の断面図である。

図 11 B は本発明の実施の形態 4 による E D L C に使用されるケースの加工後の断面図である。

10 図 12 A は本発明の実施の形態 4 による E D L C と比較するための従来品を示す断面図である。

図 12 B と 12 C は本発明の実施の形態 4 による E D L C を示す断面図である。

図 13 A は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用されるケースの加工前の断面図である。

15 図 13 B は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用されるケースの加工後の断面図である。

図 14 A と 14 B は本発明の実施の形態 5 によるケースを用いた E D L C の断面図である。

20 図 15 A は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用される素子の構成を示す部分展開図である。

図 15 B は本発明の実施の形態 5 による E D L C に使用される素子の構成を示す断面模式図である。

図 16 は本発明の実施の形態 6 による E D L C に使用されるケースの製造方法を示した断面図である。

25 図 17 A は本発明の実施の形態 5 による素子を用いた E D L C

を示す断面図である。

図17Bは本発明の実施の形態3による素子を用いたEDLCを示す断面図である。

図18は本発明の実施の形態7によるEVのシステム図である。

5 図19は本発明の実施の形態7によるEVのキャパシタユニット内の回路図である。

図20は従来の集電体電極の酸化側の反応電位を示した特性図である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下図面を用いて本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、図面は模式図であって各位置を寸法的に正しく示すものではない。
(実施の形態1)

15

図1は本発明の実施の形態1によるEDLCの電極を作製する方法を示す製造工程図である。

20

図1に示すように、まずアルミニウム箔を準備する。このアルミニウム箔上に平均粒径0.3 μ mのカーボンブラックからなる炭素材料を塗布する。続いて、この炭素材料が塗布されたアルミニウム箔を300℃以上に加熱した状態で圧延することにより、アルミニウムと炭素からなるAl₄C₃組成の合金層を形成する。

25

なお、加熱温度は合金化温度以上であればよい。なお、このAl₄C₃組成の合金層の厚みはSIMS分析によると約1 μ m程度である。また、Al₄C₃組成の合金層は化学量論組成から一定程度のバラツキを持って存在しており、このバラツキはアルミニウムとAl₄C₃の界面でより顕著になる。

次に、このようにして作製された Al_4C_3 組成の合金層を含むアルミニウム電極を用いて、図 2A と 2B に示す巻回形の EDLC を作製した。図 2A と 2B において、電極体 3 は上記 Al_4C_3 組成の合金層を含むアルミニウム電極からなる集電体 1 の表裏面に、5 活性炭を主成分とする電極層 2 を形成することにより構成されている。さらに、セパレータ 4、リード線 5、リングパッキング 6、シーリング材 7、アルミニウム製のケース 8 とを有することで、EDLC が構成される。

このように構成された巻回形の EDLC の製造方法について説明する。まず、図 1 を用いて説明したように、厚みが $30\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の表裏面に厚みが $1\ \mu\text{m}$ の Al_4C_3 組成の合金層を形成した集電体 1 を作製する。続いてこの集電体 1 の表裏両面に、 $85\ \mu\text{m}$ 厚の電極層 2 を電極形成用塗布液の塗布により形成する。このようにして、全厚が $200\ \mu\text{m}$ の電極体 3 が作製される。電極形成用塗布液は次のようにして、調製される。PTFE 等のバインダを 8.1 wt\% 、アセチレンブラック等の導電助剤を 10.8 wt\% 混入させた活性炭に、適量の水分を含ませて混練した後、圧力ホモジナイザーを用いて均一粒径化することにより調製される。

20 電極体 3 の電極密度を上げて強度を高めるために、プレス成形を行い、プレス成形後の厚みを $195\ \mu\text{m}$ とした。続いて、電極体 3 に正負極夫々に一対のリード線 5 を接続した後、この正負電極体の間にセルロース系材料からなる厚みが $35\ \mu\text{m}$ のセパレータ 4 を挟み込んで巻回する。このようにして、巻き径 10 mm 、25 幅 40 mm の素子を得た。続いて、この素子を、プロピレンカーボ

ボネット（P C）を溶媒とし、テトラエチルアンモニウム テトラフルオロボレート（T E A B F 4）を溶質とし、濃度が 0. 6 9 m o l / k g の電解液と共に直径 1 2 m m、高さ 4 8 m m のケース 8 内に除湿雰囲気下で挿入する。最後に、シーリング材 7 により封止することによって E D L C を作製する。
5

このように構成された本実施の形態の E D L C を、比較としての従来例と共に各 1 0 個ずつ作製し、容量及び内部抵抗を測定した結果の平均値を表 1 に示す。

なお、従来例は上記文献 1 と文献 2 に記載の技術に基づいて作製 10 した。また測定は、1. 0 A 定電流充電後、2. 0 V にて定電圧充電し、その後 6 分 2 0 秒間保持した後、1. 0 A にて定電流放電した時の端子間電圧の挙動から容量及び内部抵抗を算出した。

抵抗は定電流放電時の最初の I R ドロップから算出した。

（表 1 ）

	従来品	実施の形態 1
容量 (F)	9 5. 1	9 6. 2
抵抗 (m Ω)	3 1. 2	2 0. 1

15

表 1 から明らかなように、アルミニウムと炭素からなる A 1₄ C₃ 組成の合金層を含む集電体を用いた本実施の形態による E D L C の内部抵抗は、従来の集電体を用いた E D L C の内部抵抗に比べて約 2 / 3 に低減されている。また、その時の容量はほとんど同等である。したがって、アルミニウムと炭素からなる A 1₄ C₃ 組成の合金層を含む集電体を用いて E D L C を構成することにより、容量をほとんど低下させずに低抵抗の E D L C を得ることができる。
20

また、本実施の形態によるアルミニウムと炭素からなる Al_{14}C_3 組成の合金層を含む集電体電極の反応電位を調べるために、
CV 測定を行った。その結果を図 3 に示す。なお、参照電極は Ag/Ag^+ 電極、対極は Pt を用いた。作用極は Al_{14}C_3 組成の
5 合金層を含む集電体電極、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、さらにアルミニウム電極を用いて比較
した。この結果から、 Al_{14}C_3 組成の合金層を含む集電体電極の
反応電位は、アルミニウム電極とカーボン粒が固定されたアルミニウム電極、もしくはアルミニウム電極よりも貴電位化している
10 ことが分かる。つまり、 Al_{14}C_3 組成の合金層を含む電極を集電体として用いることにより、従来の電極よりも電位窓が広がっていることを示している。これは Al_{14}C_3 組成の合金層を含む集電体電極を用いた EDLC の耐電圧が向上することを示していると
考えられる。

15 以上のように、本実施の形態による Al_{14}C_3 組成の合金層を含む集電体電極を用いて構成された EDLC は、従来の EDLC と
比較して低抵抗で耐電圧の高い EDLC を容易に得ることができる。なお、本実施の形態においては、 Al_{14}C_3 組成の合金層を含む集電体電極を形成する方法として、アルミニウム箔上に炭素を
20 塗布し、これを加熱することにより形成するようにした。しかし、本発明はこれに限定されるものではなく、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD 法等の真空技術を用いてアルミニウム箔上に炭素を形成するようにしてもよい。

また、炭素電極上にアルミニウムを真空蒸着し、これを加熱することにより形成するようにしても良い。真空蒸着法の他に、ス

パッタリング法、CVD法を用いてもよい。

(実施の形態2)

図4は本発明の実施の形態2によるEDLCの構成を示した一部切り欠き斜視図、図5はその斜視図である。

図4と図5において、このEDLCは、アルミニウム製のケース9と、このケース9内に充填された電解液と、この電解液中に浸漬された2枚のアルミニウム製の電極箔10とを備え、電極箔10はセパレータ11と交互に重ね合わされ、図4のように巻回されて構成されている。また、2枚の電極箔10の一方と他方に夫々アルミニウム製のリード線12が接続され、このリード線12は封口ゴム13を貫通してケース9外へ引き出されている。また、アルミニウム製の電極箔10の表裏面は図8のようにフッ化アルミニウム14、さらに活性炭15で覆われている。

次に、EDLCの動作原理について図6を用いて説明する。

図6Aは充電状態、図6Bは放電状態におけるEDLCの断面図を夫々示している。図6Aにおいて、充電時には、陽極の活性炭15a近傍には電解液16中のアニオン17が、陰極の活性炭15b近傍にはカチオン18が夫々静電引力により引き寄せられる。そして電気二重層と呼ばれるイオン層が、陽極の活性炭15a、陰極の活性炭15bの夫々の近傍に形成され電荷が蓄積される。一方、図6Bにおいて、放電により、上記アニオン17、およびカチオン18が陽極の活性炭15a、および陰極の活性炭15bから開放され電解液16中に夫々拡散する。

本実施の形態のEDLCの特徴は、図8に示すように電極箔10の表面がフッ化アルミニウム14で覆われている点である。

従来、EDLCの電極は、活性炭に覆われたアルミニウムを用いており、図6Aのように電圧印加時にこのアルミニウムが溶出することにより電極の劣化というものが起こっていた。この原因としては以下のことが考えられる。すなわち、アルミニウムは通常表面に酸化皮膜、すなわち、酸化アルミニウムを有しているが、
5 アルミニウム原子と酸素原子との結合の弱さが原因と考えられる。

一方、フッ化アルミニウム、つまり、アルミニウム原子とフッ素原子の結合は、アルミニウム原子と酸素原子との結合と比較して強いため、アルミニウムの電解液16への溶出が抑制できると
10 考えられる。

このフッ化アルミニウムの形成方法の一例として、プラズマ処理が挙げられる。図7にプラズマ処理の工程断面図を示す。

図7Aはプラズマ処理用チャンバーの断面図、図7Bはプラズマ発生用チャンバーの断面図である。プラズマ処理用チャンバー
15 19とプラズマ発生用チャンバー20はチャンバー接続孔21を介して接続されている。図7Bにおいて、ガス導入孔22からアルゴン及び四フッ化炭素からなる混合ガスを、高周波電源23に接続されている電極24A、24B間に注入することによってプラズマを発生させる。このプラズマをプラズマ導出孔25からプラズマ導入孔26を介してプラズマ処理用チャンバー19へ供給する。
20

図7Aにおいて、プラズマは、プラズマ導入孔26からプラズマ処理用チャンバー19に導入される。このプラズマ処理用チャンバー19内には電極筒27がロールで用意されている。未処理電極筒27aとして電極筒巻き出し側から送り出された電極筒2
25

7 は、プラズマ処理された後、電極箔巻き取り側にて処理済み電極箔 27 b として巻き取られる。このように電極箔 27 の表裏面を同時にプラズマ処理することにより、別々に処理する場合と比較して生産性を向上させることができる。なお、図 7 の電極箔 2
5 7 が適宜の長さに切断され、上記図 4 の電極箔 10 として用いられる。

本実施の形態では、プラズマ処理装置をプラズマ処理用チャンバー 19 とプラズマ発生用チャンバー 20 とから構成されている。その他に、電極箔を挟んで一対のプラズマ発生用電極を配置して、
10 プラズマ発生とプラズマ処理とを同一のチャンバーで行ってもよいことはいうまでもない。このようにすれば効率的にプラズマ処理を行うことができる。

図 7 の電極箔 27 に図 8 の活性炭 15 を付着させる前にプラズマ処理を行った場合、図 8 のアルミニウム製の電極箔 10 と活性炭 15 の間にフッ化アルミニウム 14 が介在することになり、電極としての抵抗値が高くなってしまう。従って、このプラズマ処理は、図 8 に示すように電極箔 10 に活性炭 15 を付着させた後に行うことが望ましい。

図 8 は電極箔 10 の表裏面に活性炭 15 を付着させた後、プラズマ処理を行った電極箔 10 の断面図である。図 8 A 中の”F”はフッ素原子を表している。なお、活性炭 15 を電極箔 10 に付着させるために、活性炭 15 、導電助剤 28 、バインダ 29 とを有する導電性組成物を用いる。それらの配合比率重量比にして夫々 80 : 10 : 10 である。活性炭 15 は、図 8 B に示すように水酸基、カルボキシル基等の親水基を終端に有しており、疎水

性の電解液とは親和性が低い。すなわち、電解液の濡れが悪いということができる。しかし、プラズマ処理をすることにより、上記親水基がフッ素に置換されるので、この濡れの悪さを改善することができる。すなわち、この活性炭 15 と疎水性の電解液 16 との親和性が向上し、電極箔 10 の細孔にも電解液 16 が浸透しやすくなる。これにより、実質の電極面積が向上するために静電容量を向上させることができるという効果を奏する。

図 9 に本実施の形態による E D L C の陽極における耐電圧特性図を示す。なお、ここで電流値 0. 01 mA 時の電位を陽極の耐電圧と定義する。また、電解液 16 として T E A F B 4 を用いた。

フッ素のプラズマ処理を行わない場合、すなわち、従来の電極箔の耐電圧が 0. 9 V (図 9 中の A) に対し、プラズマ処理を行った電極箔 3 の耐電圧は 1. 5 V (図 9 中の B) と向上している。

E D L C としての耐電圧を比較すると、従来の E D L C の耐電圧が 2. 0 V に対して、本発明の E D L C の耐電圧は 2. 6 V であった。すなわち、耐電圧が 30 % 向上したことになる。

以上のように、表面をフッ化アルミニウム 14 で覆った電極箔 10 を用いることにより E D L C の耐電圧を向上させることができる。

20 (実施の形態 3)

図 10 A、10 B は本発明の実施の形態 3 による E D L C に使用される電極体のプラズマ処理前とプラズマ処理後の構成を夫々示した断面図である。この電極体は実施の形態 1 で説明した方法と同様の製造方法により、厚み 20 μ m のアルミニウム箔からなる集電体 1 の表層部に、厚み 2 μ m のアルミニウムと炭素からな

る Al_4C_3 組成の合金層 1 a が形成され、さらにその上に活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 が形成されている。なお、活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 には、活性炭 2 a の他に、導電助剤 2 b とバインダ 2 c が含まれている。

5 次に、このように形成された電極体を以下の表 2 に示す条件で
10 プラズマ処理を実施した。このようにしてプラズマ処理を行った
電極体は、図 10 B に示すように、アルミニウム箔からなる集電
15 体 1 と活性炭 2 a に接触している部分の Al_4C_3 組成の合金層
1 a は、プラズマ処理前後で変化はない。なお、流量の sccm
は標準状態におけるガス流量 (cc/分) を表している。

(表 2)

圧力	10 Pa
R F 電力	1000 W
Ar ガス流量	20 sccm
CF ₄ ガス流量	80 sccm
R F 周波数	20 kHz

一方、集電体 1 と活性炭 2 a に囲まれておらず、 Al_4C_3 組成
の合金層 1 a が露出している部分は、プラズマ処理によりフッ素
15 化され、 AlF_3 の合金層 1 b へと組成変化を起こす。従って、
プラズマ処理を行うことによってアルミニウム成分を予め AlF_3
の組成にしておくことにより、この電極体を電解液中に含浸し、
充放電を行っても、アルミニウムの溶出を抑制することができる
ようになる。このようにして、容量ならびに抵抗の劣化を防止す
20 ることができる。すなわち、上記プラズマ処理前の電極体（アル
ミニウムと炭素からなる Al_4C_3 組成の合金層 1 a が形成され、
さらにその上に活性炭 2 a を主成分とする電極層 2 が形成された

もの)は、アルミニウムと炭素からなるAl₄C₃組成の合金層1aが電極層2と集電体1の間に介在することにより、接触抵抗を低減させる効果がある。しかし、この電極体を電解液中に浸漬し、充放電を行うと、Al₄C₃組成の合金層1aの一部からアルミニウムが溶出し、電解液中のフッ素成分と反応してAlF化合物が生成し、活性炭2aの表面に付着する。そのため、活性炭面積が低下し、EDLCの容量が低下するようになる。

しかも、上記AlF化合物は良導体ではないために、反応が進むほど抵抗も上昇していくという問題がある。しかし、これを本実施の形態のようにプラズマ処理することにより、アルミニウムの溶出を抑制して、容量ならびに抵抗の劣化を防止することができるようになる。このようにして作製された本実施の形態による電極体を用いて作製したEDLCの特性を、従来品と比較して表3に示す。DCRは直流抵抗値を表している。

15

(表3)

		実施の形態3	従来品
初期	容量	78F	75F
	DCR	15mΩ	20mΩ
60℃,2.5V 1000H後	容量	70F	59F
	DCR	32mΩ	49mΩ

表3から明らかなように、本実施の形態によるEDLCは、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の劣化も少ないことが分かる。

なお、上記表2に示したプラズマ処理条件において、Arガスに代えて他の希ガスを用いても同様の結果を得ることができる。

またCF₄ガスに代えて、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₈、C₅F₈、

C_3F_6 、 CH_3F 等のフロロカーボンガスを用いても同様の結果を得ることができる。

また、R F 周波数は 2 0 k H z としたが、2 0 k H 以上 2 0 M H 以下であればよい。例えば 4 0 k H z , 1 3 , 5 6 M H z であつ
5 てもよい。

(実施の形態 4)

図 1 1 A、1 1 B は本発明の実施の形態 4 による E D L C に使用されるケースの加工前と加工後を示した断面図である。

図 1 2 A—1 2 C は同ケースを用いて作製した E D L C の構成
10 を示した断面図である。図 1 1 と図 1 2 において、加工前のアルミニウム製のケース 3 0 ($\phi 18\text{ mm}$ を用いた)、加工後のアルミニウム製のケース 3 1 、ケース 3 1 の内面に形成されたフッ化アルミニウム層 3 1 a を示している。フッ化アルミニウム層 3 1 a は上記実施の形態 2 において表 2 を用いて説明した条件で、
15 プラズマ処理を行うことにより形成される。なお、フッ化アルミニウム層 3 1 a はケース 3 1 の外表面にも形成してもよい。これによる問題は何ら起こらない。

次に、このように構成されたケース 3 1 のフッ化アルミニウム層 3 1 a の効果を確認するために、図 1 2 A—1 2 C に示す E D
20 L C を作製した。

図 1 2 A は、図 1 1 A に示した加工前のケース 3 0 内に、従来の素子 3 2 に例えば T E A B F 4 の P C 溶液からなる電解液を真空含浸し、これを挿入して封口ゴム 3 3 で封止したものである。これを従来品という。

25 図 1 2 B は、図 1 1 B に示したフッ化アルミニウム層 3 1 a を

形成した加工後のケース 3 1 内に、従来の素子 3 2 に例えば T E A F B 4 の P C 溶液からなる電解液を真空含浸し、これを挿入して封口ゴム 3 3 で封止したものである。これを構成 1 という。

図 1 2 C は、上記実施の形態 3 で説明したプラズマ処理により 5 表面がフッ化アルミニウムで覆われた電極体を用いた素子 3 4 に 例えれば T E A B F 4 の P C 溶液からなる電解液を真空含浸し、これを図 1 1 B に示したフッ化アルミニウム層 3 1 a を形成した加 10 工後のケース 3 1 内に挿入して、封口ゴム 3 3 で封止した状態を 示している。これを構成 2 という。

このように構成された E D L C の特性の比較結果を表 4 に示す。

表 4 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初 期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験 後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されている。

(表 4)

		構成 1 (図 12B)	構成 2 (図 12C)	従来品 (図 12A)
初期	容量	7 6 F	7 9 F	7 5 F
	DCR	1 8 m Ω	1 4 m Ω	2 0 m Ω
60℃、2.5V 1000H 後	容量	6 5 F	7 4 F	5 9 F
	DCR	4 0 m Ω	2 9 m Ω	4 9 m Ω

15

なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるもので 20 はない。他に、1-エチル 3-メチルイミダゾール、1-エチル 2、3-ジメチルイミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電 解液やその他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P C の代わりに γ-アーピルラクトン等の有機系溶媒ある

いはP Cとジメチルカルボネート等の有機溶媒との混合溶媒を用いても同様の効果が得られる。

また、素子形状は円筒型で説明したが、偏平形状や積層構造等であってもよい。

5 (実施の形態5)

本実施の形態では、上記実施の形態4で説明したE D L Cとは素子の構造が異なるのみであり、これ以外の構成は実施の形態4と同様である。したがって、同一部分には同一の符号を付与してその詳細な説明は省略し、異なる部分についてのみ図面を用いて

10 以下説明する。

図13A、13Bは本発明の実施の形態5によるE D L Cに使用されるケースの加工前と加工後を示した断面図である。

図14A、と14Bは、そのケースを用いて作製したE D L Cの構成を示した断面図である。図13と図14において、加工前のアルミニウム製のケース35(Φ35mmを用いた)、加工後のアルミニウム製のケース36、ケース36の内面に形成されたフッ化アルミニウム層36aが示されている。フッ化アルミニウム層36aは上記実施の形態4と同様のプラズマ処理を行うことにより形成されている。素子37には陽極集電部38aと陰極集電部39aとが形成されている。この素子37について図15Aと15Bを用いて詳細に説明する。

図15A、15Bは上記素子37の構成を示した部分展開図と断面図(図15Aの破線部分における断面図)である。

図15において、陽極集電部38a、陽極電極部38b、陰極集電部39a、陰極電極部39b、セパレータ40を示している。

セパレータ 4 0 を介して陽極電極部 3 8 b と陰極電極部 3 9 b が対向するように巻回されることにより素子 3 7 が形成される。

素子 3 7 の下端と上端に、陽極集電部 3 8 a と陰極集電部 3 9 a が夫々露出した構造になっている。陽極集電部 3 8 a はケース 5 3 5 、 3 6 に夫々レーザー溶接により接合されている。素子 3 7 の陰極集電部 3 9 a は後述するリード板 4 2 にレーザー溶接により接合される。

封口部材 4 1 はケース 3 5 、 3 6 の開口部を封止する。封口部材 4 1 には上記素子 3 7 の陰極集電部 3 9 a が接合されるリード 10 板 4 2 と、外部接続用の陽極端子 4 3 、陰極端子 4 4 が夫々設けられる。陽極端子 4 3 は接続バー 4 5 を介してケース 3 5 、 3 6 と接合される。陰極端子 4 4 は上記リード板 4 2 と接合される。

調圧弁 4 7 は、電解液を注入するための注入口 4 6 を電解液注入後に塞ぐように挿入する。また図示しないが、電解液として、 15 例えば T E A F B 4 の P C 溶液を用いる。

図 1 4 A に示す加工前のケース 3 5 と、図 1 4 B に示すフッ化アルミニウム層 3 6 a を形成したケース 3 6 とを用いて E D L C を作製した。前者の E D L C を従来品といい。後者の E D L C を構成 3 という。このように構成された E D L C の特性を比較した 20 結果を表 5 に示す。

(表 5)

		従来品 (図 14A)	構成 3 (図 14B)	構成 4 (図 17A)	構成 5 (図 17B)
初期	容量	1 2 6 0 F	1 2 7 3 F	1 2 7 6 F	1 2 8 8 F
	D C R	2 . 0 mΩ	1 . 8 mΩ	1 . 8 mΩ	1 . 7 mΩ
60°C, 2.5V 1000H 後	容量	1 0 9 6 F	1 1 0 2 F	1 1 1 2 F	1 1 5 5 F
	D C R	3 . 1 mΩ	2 . 8 mΩ	2 . 9 mΩ	2 . 4 mΩ

表 5 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されていることが分
5 かる。

なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の
P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるもので
はない。他に 1-エチル 3-メチルイミダゾール、1-エチル 2、
3ジメチル-1イミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電解液
10 やその他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P C の代わりに γ ブチルラクトン等の有機系溶媒、ある
いは P C とジメチルカーポネート等の有機溶媒との混合溶媒を用
いても同様の効果が得られ。

また、素子形状は円筒型で説明したが、偏平形状や積層構造等
15 であってもよい。

(実施の形態 6)

本実施の形態は、上記実施の形態 5 の E D L C とはケースに設
けたフッ化アルミニウム層の形成方法が異なるのみである。これ
以外の構成は実施の形態 5 と同様であるため、同一部分には同一
20 の符号を付与してその詳細な説明は省略し、異なる部分について
のみ図面を用いて以下に説明する。

図 16 は本実施の形態による E D L C に用いるケースの製造方
法を示した断面図である。図 16 に示すように、アルミニウム製
のケース 48 内に含フッ素溶液 49 が充填されている。本実施の
25 形態では T E A F B 4 の P C 溶液を用いる。含フッ素溶液 49 内

に対極 5 0 が配設されている。対極 5 0 は電気化学的に安定な白金等の金属が望ましい。直流電源 5 1 は、ケース 4 8 と対極 5 0 間に電流を流すためのものであり、ケース 4 8 と対極 5 0 間に 3 — 5 V の電位差をかけるのが好ましい。

5 このようにして直流電源 5 1 から電流を流すことにより、ケース 4 8 からアルミニウムイオンが溶出する。そして含フッ素溶液 4 9 中のフッ素イオンと反応することによってフッ化アルミニウムとなり、ケース 4 8 の内面にフッ化アルミニウム層 4 8 a を形成する。なお、上記電位差は最も効率の良い条件を選んで設定さ
10 れる。図 17 A、17 B はこのようにして作製されたケース 4 8 を用いて作製した E D L C の構成を示す断面図である。

図 17 A は、実施の形態 5 で示した素子 3 7 を用いた E D L C を示す。これを構成 4 という。図 17 B は、実施の形態 3 で説明したものと同様に、プラズマ処理により表面がフッ化アルミニウムで覆われた電極体を用いて形成した素子 5 2 を用いた E D L C を示している。これを構成 5 という。そして、陽極集電部 5 3 a と、陰極集電部 5 4 a とを備えている。

このように構成された各 E D L C の特性を比較した結果を上記実施の形態 5 と共に表 5 に示す。

20 表 5 から明らかなように、本実施の形態による E D L C は、初期特性においても容量、抵抗値共に優れた値を示し、また、試験後の容量の低下が少なく、抵抗の上昇が抑制されている。

なお、本実施の形態においては、電解液として T E A B F 4 の P C 溶液を用いて説明したが、本発明はこれに限定されるもので
25 はなく、1—エチル 3—メチルイミダゾール、1—エチル 2、3

ジメチルイミダゾール等のアミジン系電解質を用いた電解液や、
その他の有機系電解質を用いても同様の効果が得られる。

また、P Cの代わりにアブチルラクトン等の有機系溶媒、あるいはP Cとジメチルカーボネート等の有機溶媒との混合溶媒を用
5 いても同様の効果が得られる。

また、素子形状は円筒型で説明したが、偏平形状や積層構造等
であってもよい。

(実施の形態 7)

本実施の形態は、上記実施の形態 1—6 に記載の E D L C を電
10 子機器に搭載した例を示したものである。電子機器として E V を用いた例で説明する。図 18 は本実施の形態における E V のシステム図を、図 19 はキャパシタユニット内の回路図を夫々示す。

この E V は、車軸 55 に連結したモータ 56 と、モータ 56 に電流供給する燃料電池 57 と、この電流供給路に接続されたキャ
15 パシタユニット 58 とから構成される。キャパシタユニット 58 は本実施の形態の E D L C を直列に複数個接続したものである。

なお、図 18 は水素タンク 59 A、加湿装置 59 B、水タンク 59 C、エアーコンプレッサ 59 D、モータコントローラ 59 を示している。図中の矢印 A は水素の流れ、矢印 B は水の流れ、矢
20 印 C は空気の流れをそれぞれ示している。

図 19 はさらに充放電制御回路 60 A を示している。

図 19においてキャパシタユニット 58 が要求される電圧は 400 V である。従来の E D L C を用いた場合 200 個必要となる。

一方、例えば本発明の実施の形態 2 による E D L C を用いた場合には上述のように耐電圧が 2.6 V になるので、151 個で済

む。すなわち、キャパシタユニット 5 8 のサイズを小型化することができるので、その結果電子機器も小型化することができる。

なお、この E D L C は、モータ 5 6 の電流供給路に複数個、必要に応じて並列あるいは直列に接続することができる。

5 以上のように本発明による E D L C は、キャパシタの内部抵抗を低減することができる。さらに陽極の反応電位を貴電位化することにより効率良く耐電圧を向上させることができるという効果が得られる。

また、アルミニウム製の電極箔の表裏面をフッ化アルミニウム 10 で覆った構成や、ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った構成により、以下の効果が得られる。すなわち、フッ化アルミニウムはフッ素原子とアルミニウム原子の結合が強いため、電圧印加時にアルミニウムが電解液中に溶出するのを抑制し、その結果、電極箔の劣化を防止することができるようになる。

15 なお、本実施の形態においては電子機器として E V を例にあげたが、これに限定されるものではないことはいうまでもない。

産業上の利用可能性

本発明による E D L C 及びその製造方法は、キャパシタの内部 20 抵抗を低減し、かつキャパシタの耐電圧を向上させることができ。さらには電極箔の劣化を防止することができることから、各種電子機器の電源等に広く使用することができる。

請求の範囲

1. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極材料は炭素とアルミニウムからなる合金であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。
5
2. 前記合金は炭素とアルミニウムの比が3:4の合金である請求項1に記載の電気二重層キャパシタ。
10
3. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔の少なくとも1枚はアルミニウム製とし、前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。
15
4. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、かつ前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。
20
- 25 5. 前記電極箔の表面に活性炭を付着させ、前記活性炭の少な

くとも一部の親水基をフッ素で置換した請求項 3 または 4 に記載の電気二重層キャパシタ。

6. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

7. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極材料は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

8. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔の少なくとも 1 枚はアルミニウム製とし、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成とし、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

25 9. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記

素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、かつ、その表裏面をフッ化アルミニウムで覆った構成とし、さらに、前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

10. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を塗布するステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を前記電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

11. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴と

する電気二重層キャパシタの製造方法。

12. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としての炭素箔上にアルミニウムを真空蒸着法、スペッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

13. 前記合金は炭素とアルミニウムの比が3:4の合金である請求項10から12からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

14. アルミニウム製の電極箔の表裏面をプラズマ処理するステップを有し、前記電極箔をフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項3と4のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

15. 前記ケースの少なくとも内面をプラズマ処理するステップを有し、前記ケースをフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項6～9のいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

16. 前記ケースをアルミニウムで形成し、前記ケース内にフッ素を含む溶液を入れると共に電極を配設し、前記電極と前記ケース間に直流電流を印加するステップを有し、前記ケースの内面

にフッ化アルミニウム層を形成することを特徴とする請求項 6 ~ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

17. モータの電流供給路に請求項 1 ~ 4 および請求項 6 ~ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

18. 前記電気二重層キャパシタを並列あるいは直列に複数個有する請求項 17 に記載の電気二重層キャパシタ。

19. モータと燃料電池の間の電流供給路に請求項 1 ~ 4 および請求項 6 ~ 9 からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

20. 前記電気二重層キャパシタを複数個直列接続したものを有する請求項 19 に記載の電子機器。

15

20

25

補正書の請求の範囲

[2005年6月30日 (30. 06. 2005) 国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲3-7、15-17及び19は補正された; 出願当初の請求の範囲1、2、8及び9は取り下げられた; 他の請求の範囲は変更なし。 (5頁)]

1. (削除)

2. (削除)

3. (補正後) ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、

5 前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔の少なくとも1枚はアルミニウム製とし、前記電極箔の表裏面に炭素材料を付着させるとともに、前記炭素材料の少なくとも一部の親水基を疎水基で置換して前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

4. (補正後) ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、

前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタであって、前記分極性電極を構成する電極箔は炭素とアルミニウムからなる合金で構成され、かつ前記電極箔の表裏面に炭素材料を付着させるとともに、前記炭素材料の少なくとも一部の親水基を疎水基で置換して前記電極箔の表裏面をフッ化アルミニウムで覆った電気二重層キャパシタ。

5. (補正後) 前記炭素材料として活性炭を用いた請求項3または4に記載の電気二重層キャパシタ。

6. (補正後) 前記疎水基としてフッ素を用いた請求項 3 または 4 に記載の電気二重層キャパシタ。

7. (補正後) 前記ケースの少なくとも内面をフッ化アルミニウムで覆った請求項 3 または 4 に記載の電気二重層キャパシタ。

5 8. (削除)

10

15

20

25

9. (削除)

10. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を塗布するステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を前記電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャ
10 パシタの製造方法。

11. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャ
15 パシタの製造方法であって、電極材料としてのアルミニウム箔上に炭素を真空蒸着法、スペッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴と
20 する電気二重層キャパシタの製造方法。

12. ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタの製造方法であって、電極材料としての炭素箔上にアルミニウムを真空蒸着法、スペッタリング法、CVD法からなる群のうちのいずれか一つにより形成させるステップと、次に両者が合金化する温度以上に加熱するステップとを有し、炭素とアルミニウムからなる合金を電極材料の表層に形成することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

13. 前記合金は炭素とアルミニウムの比が3:4の合金である請求項10から12からなる群のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

14. アルミニウム製の電極箔の表裏面をプラズマ処理するステップを有し、前記電極箔をフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項3と4のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

15. (補正後) 前記ケースの少なくとも内面をプラズマ処理するステップを有し、前記ケースをフッ化アルミニウムで覆うことを特徴とする請求項7に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

16. (補正後) 前記ケースをアルミニウムで形成し、前記ケース内にフッ素を含む溶液を入れると共に電極を配設し、前記電極と前記ケース間に直流電流を印加するステップを有し、前記ケースの内面にフッ化アルミニウム層を形成することを特徴とする請求項7に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

17. (補正後)モータの電流供給路に請求項3と4のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

18. 前記電気二重層キャパシタを並列あるいは直列に複数個有する請求項17に記載の電気二重層キャパシタ。

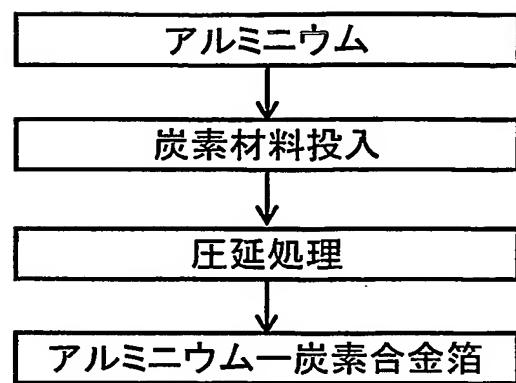
5 19. (補正後)モータと燃料電池の間の電流供給路に請求項3と4のうちのいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタを有する電子機器。

20. 前記電気二重層キャパシタを複数個直列接続したものを有する請求項19に記載の電子機器。

10

15

FIG. 1



2/17

FIG. 2A

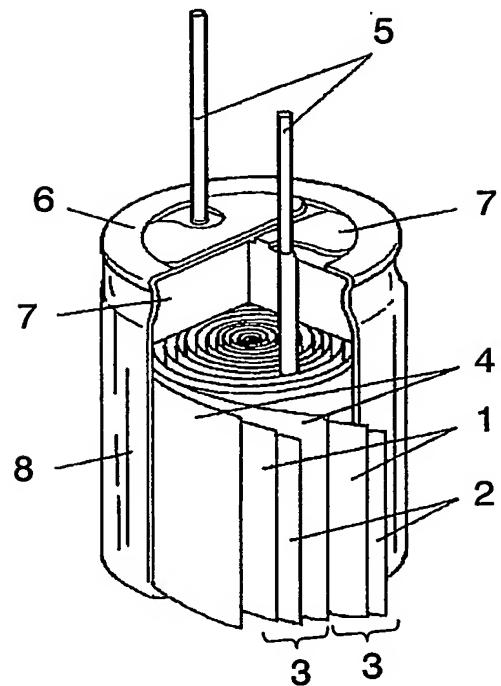
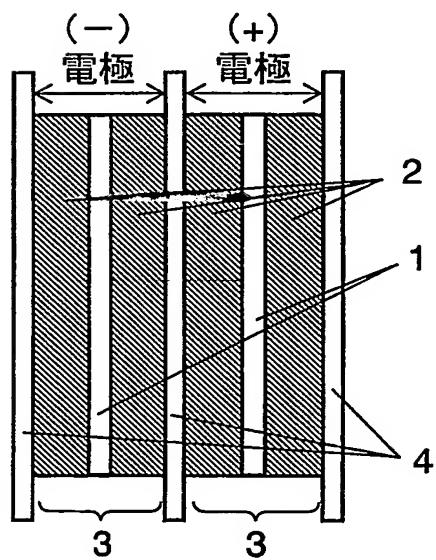


FIG. 2B



3/17

FIG. 3

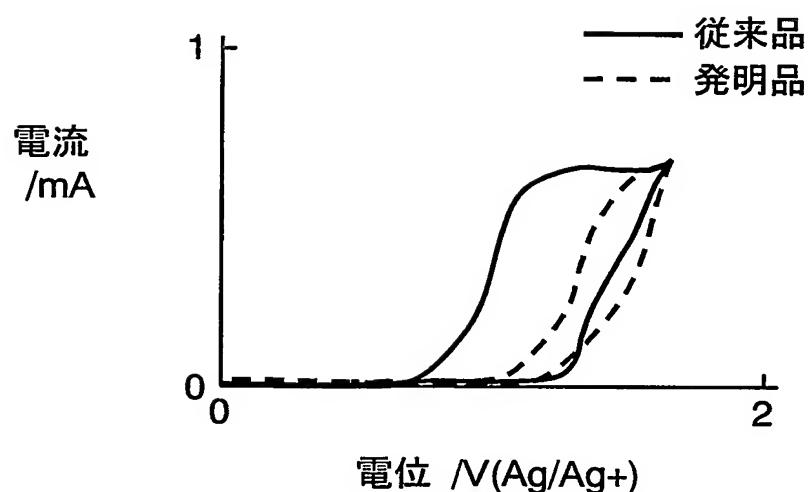
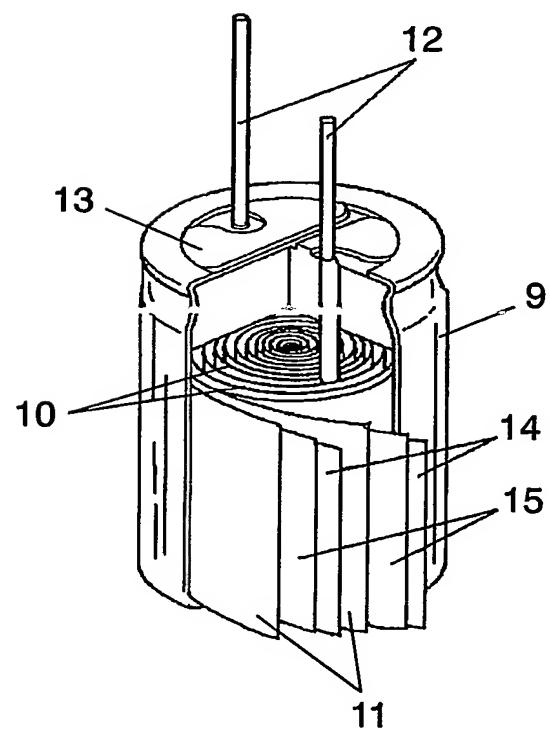
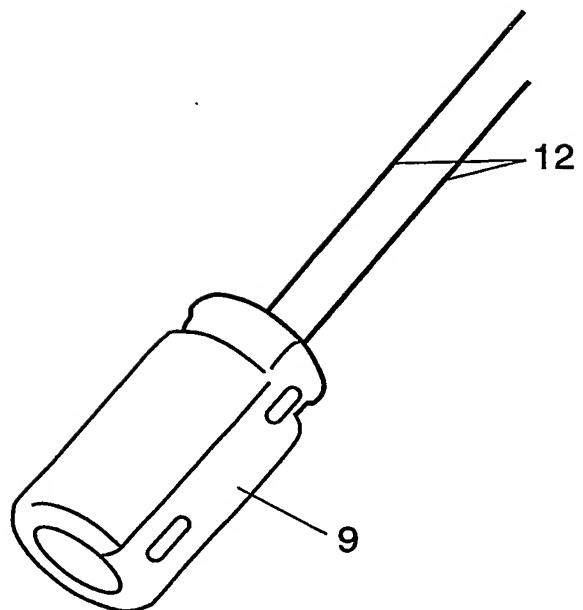


FIG. 4



4/17

FIG. 5



5/17

FIG. 6A

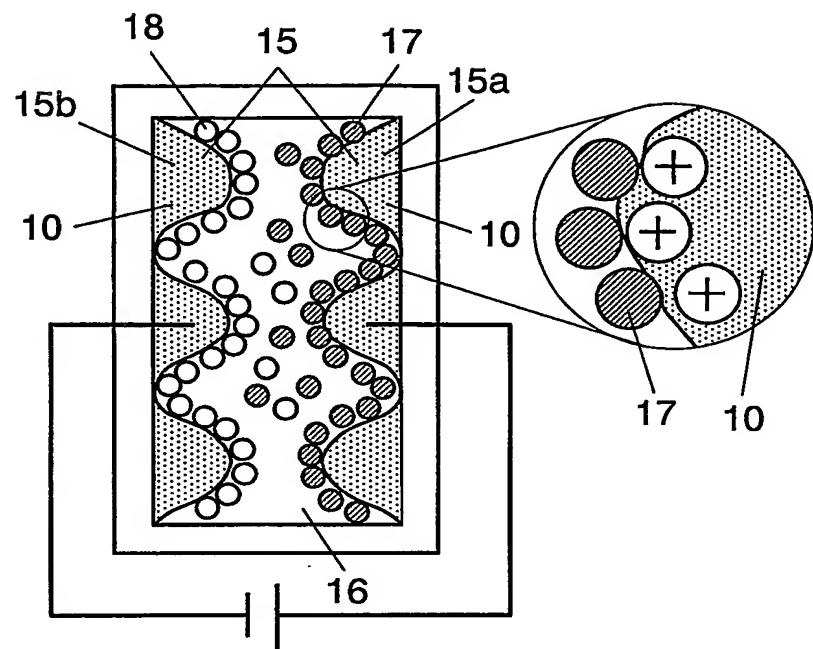
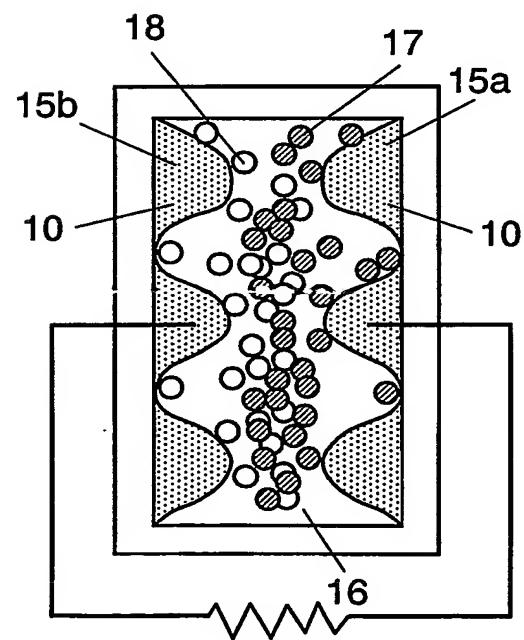


FIG. 6B



6/17

FIG. 7A

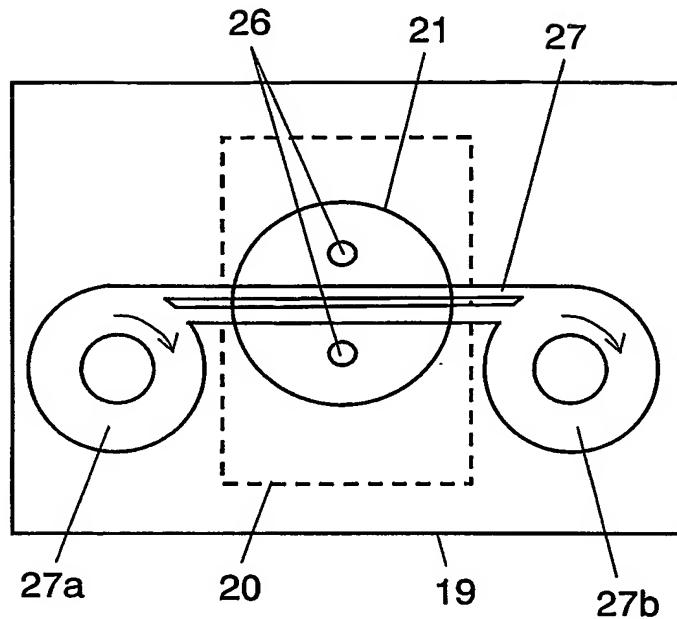
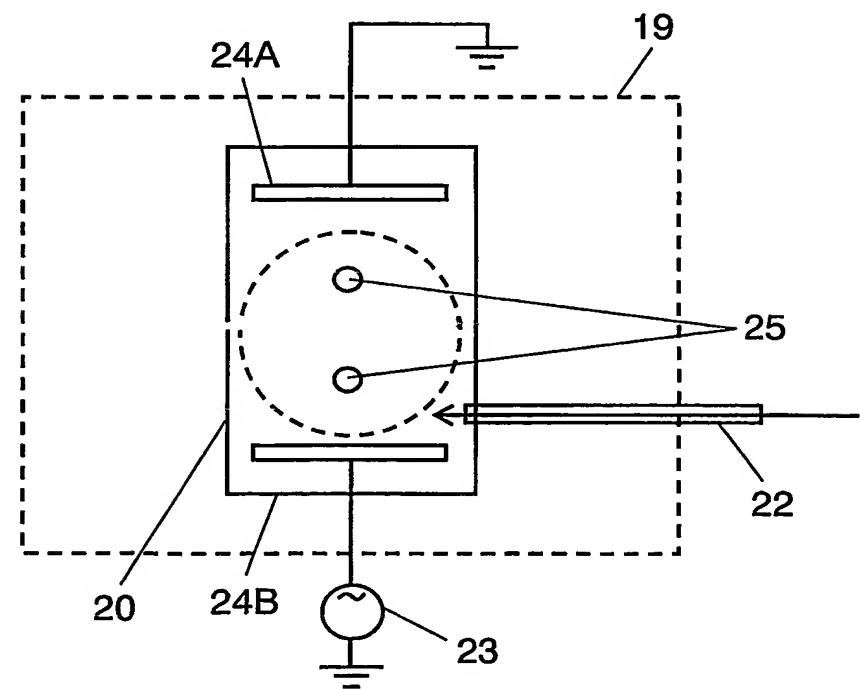


FIG. 7B



7/17

FIG. 8A

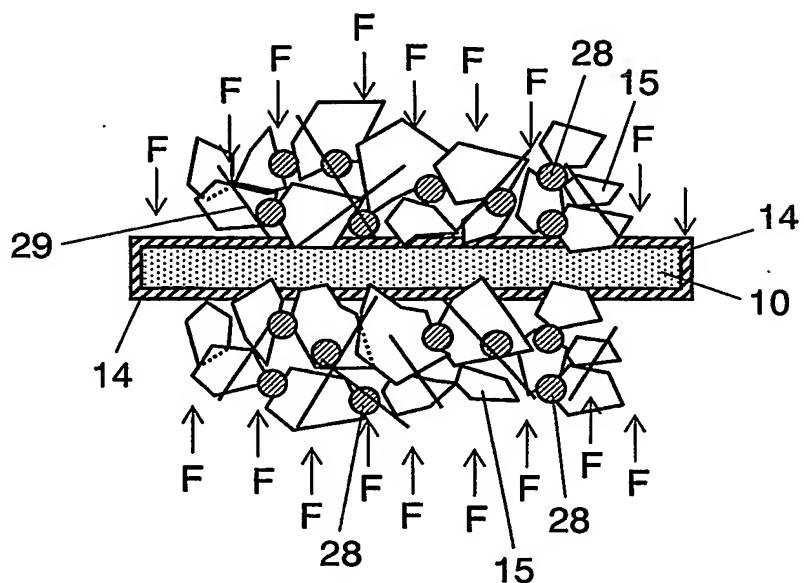


FIG. 8B

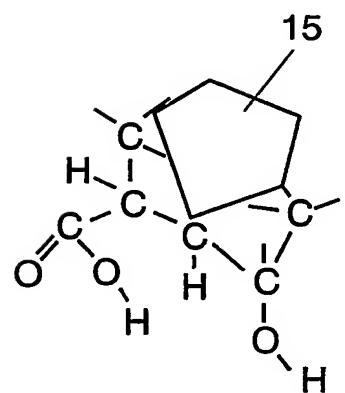
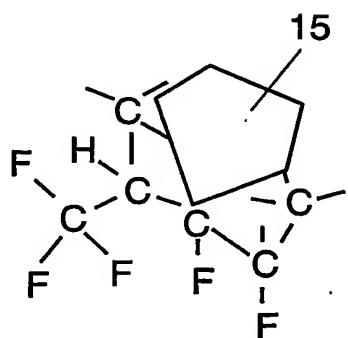
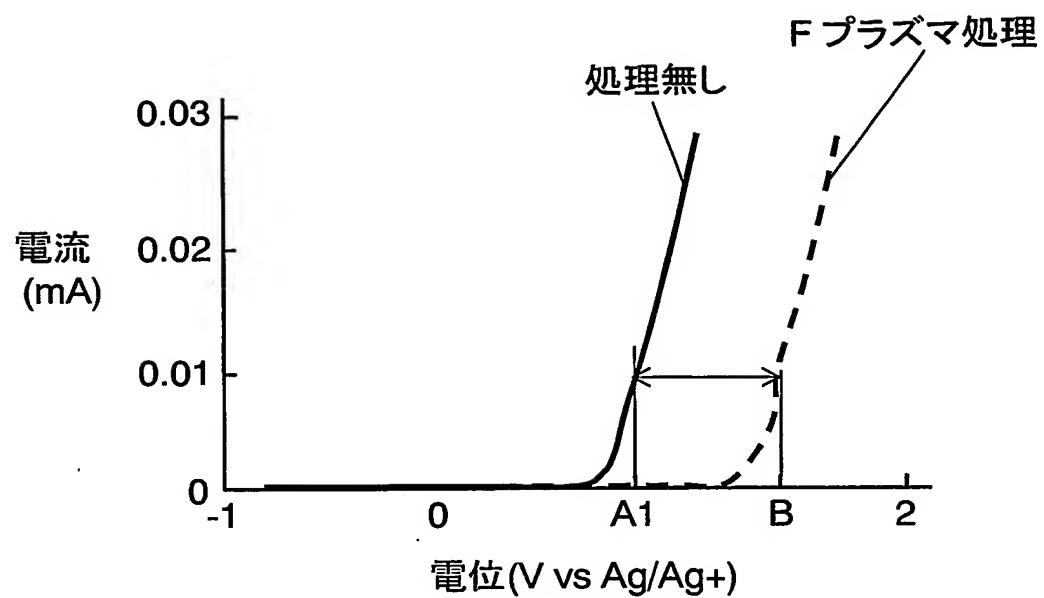


FIG. 8C



8/17

FIG. 9



9/17

FIG. 10A

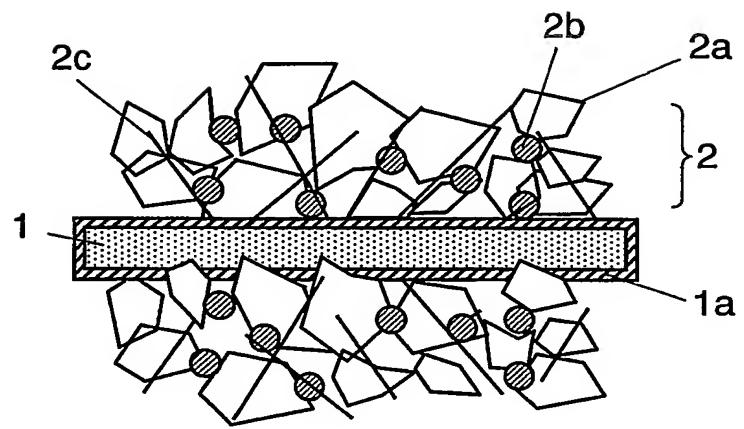
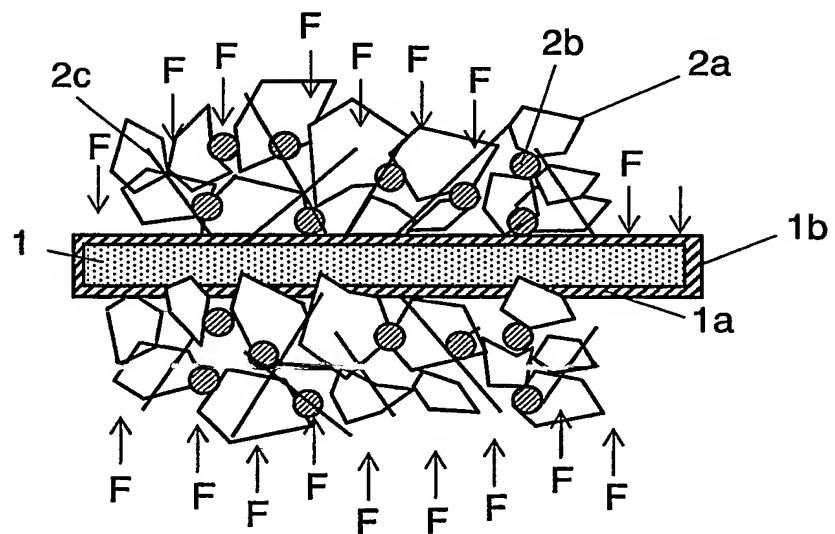


FIG. 10B



10/17

FIG. 11A

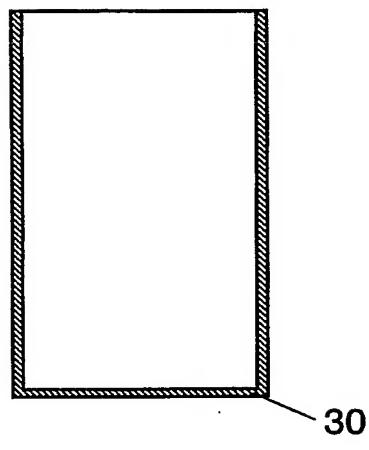


FIG. 11B

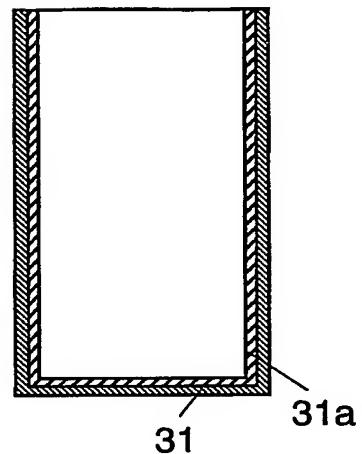


FIG. 12A

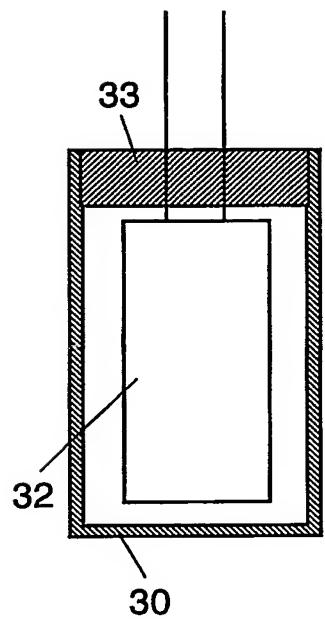


FIG. 12B

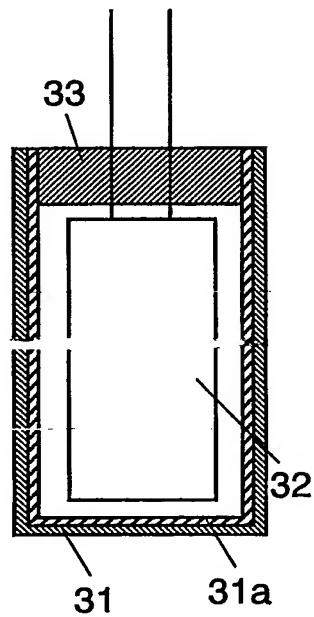
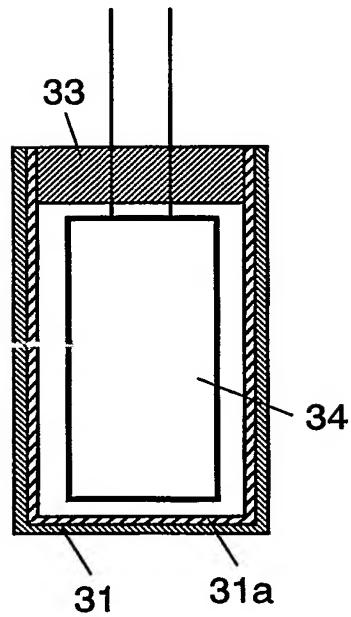


FIG. 12C



11/17

FIG. 13A

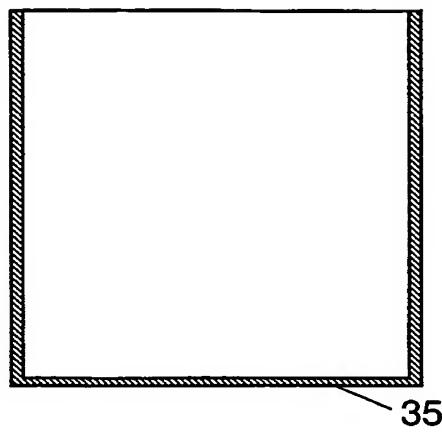


FIG. 13B

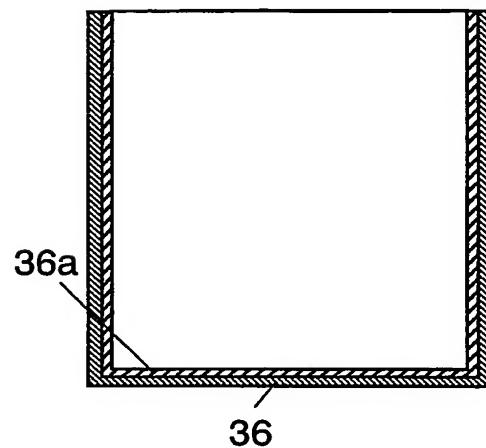


FIG. 14A

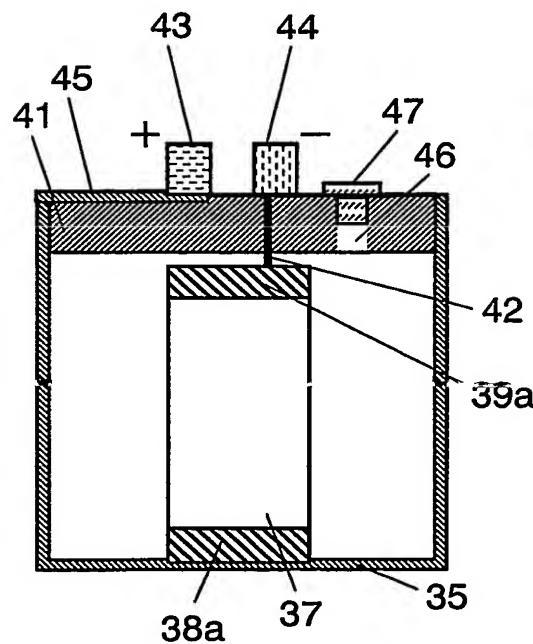
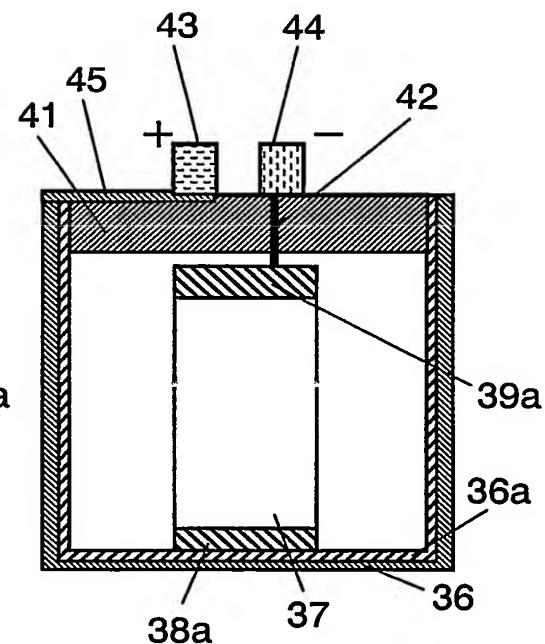


FIG. 14B



12/17

FIG. 15A

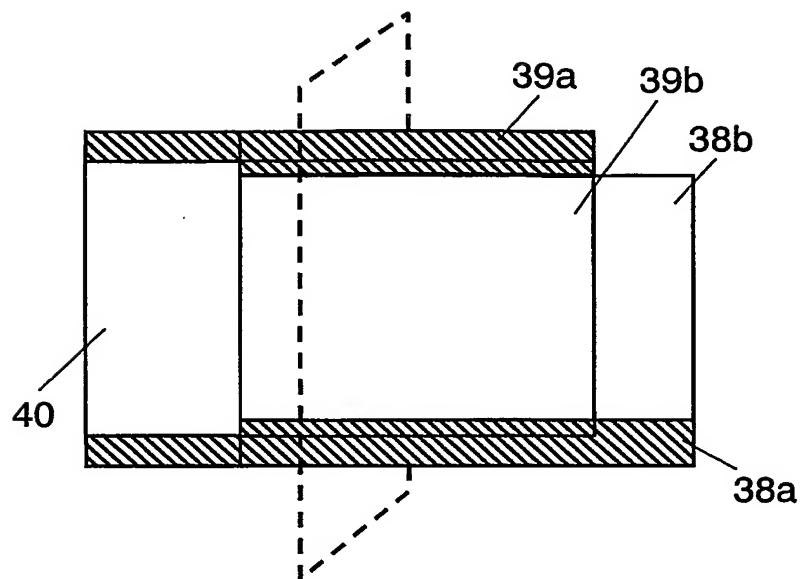
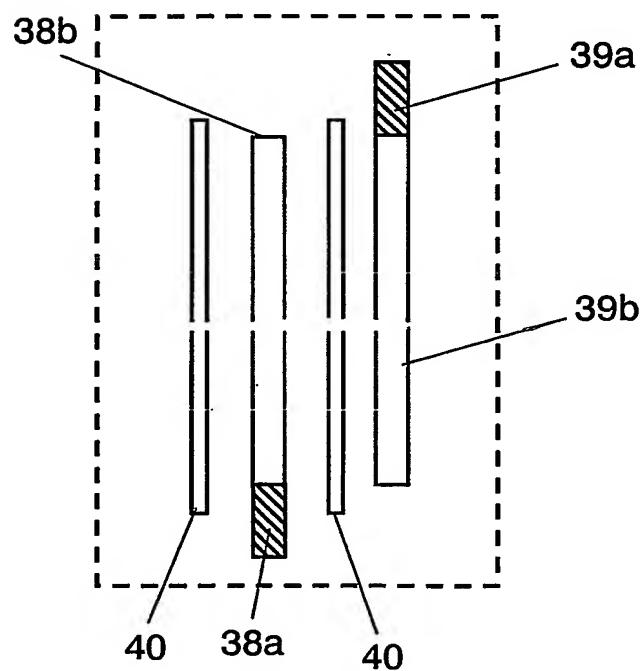


FIG. 15B



13/17

FIG. 16

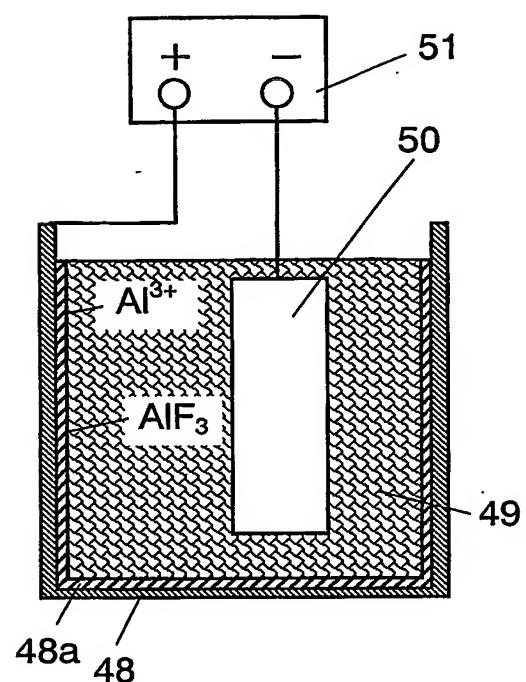


FIG. 17A

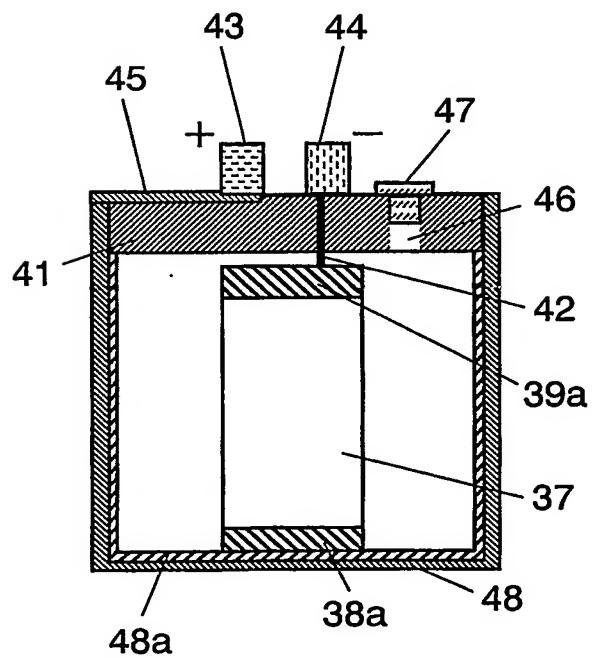


FIG. 17B

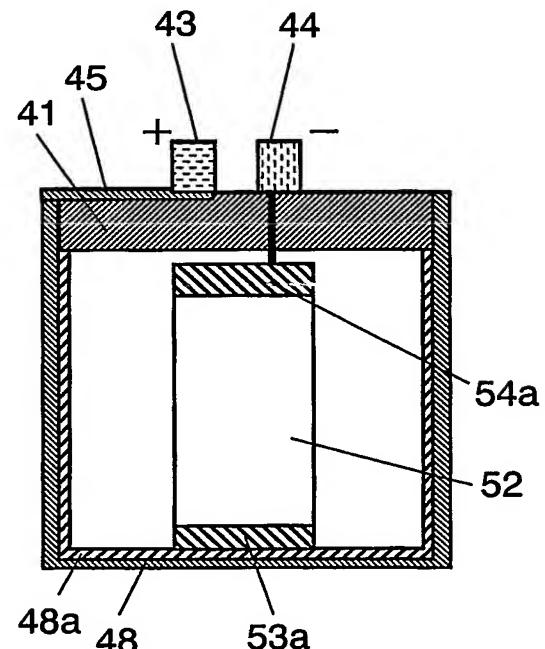
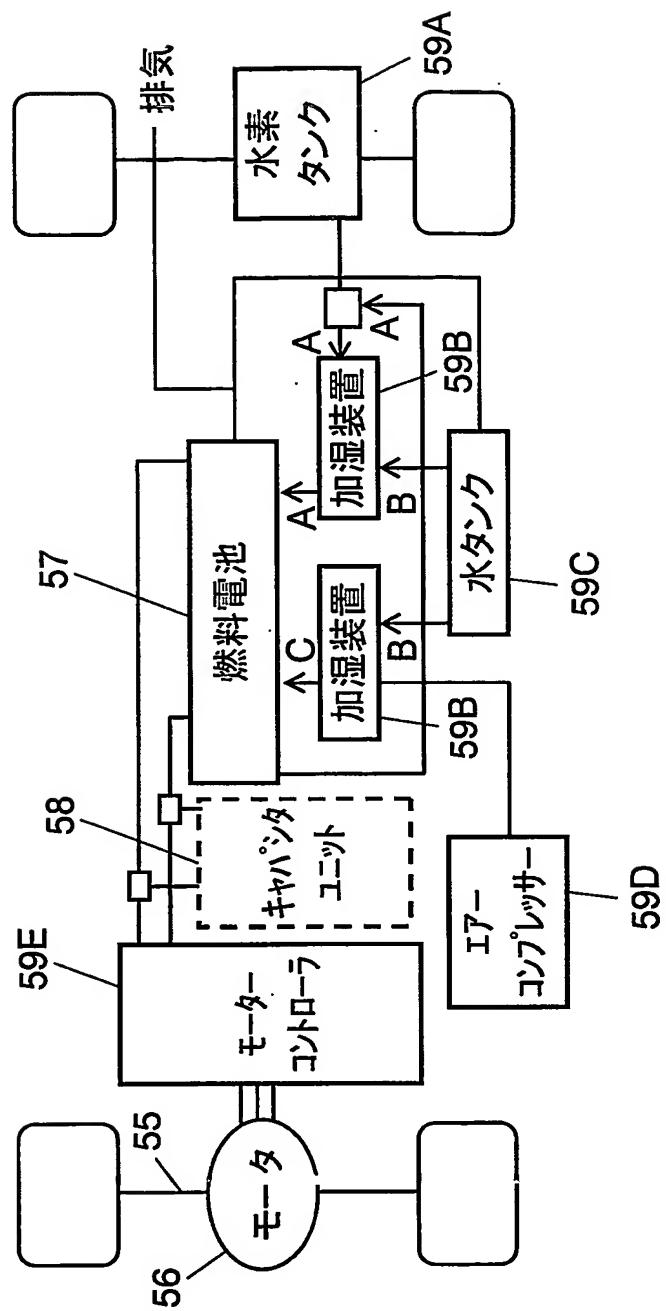


FIG. 18



15/17

FIG. 19

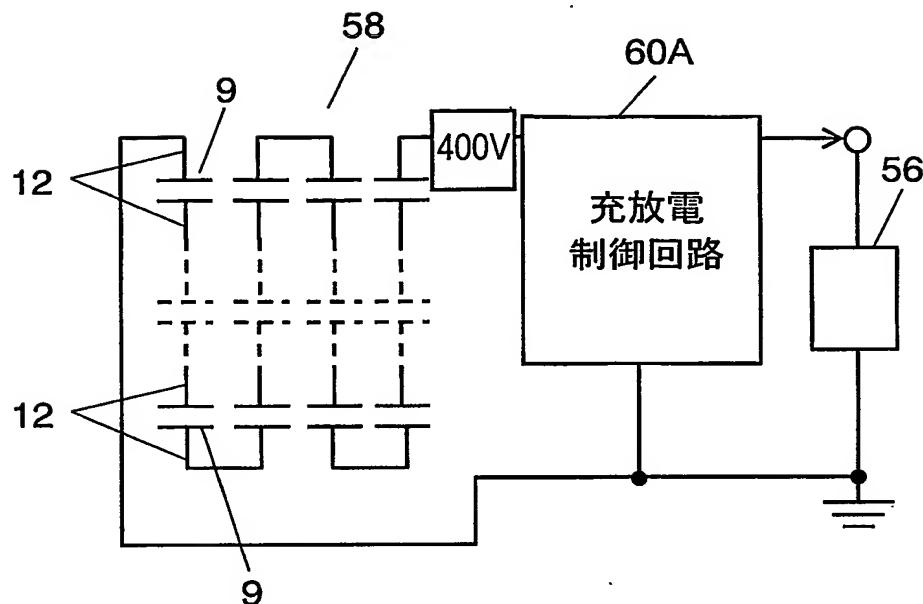
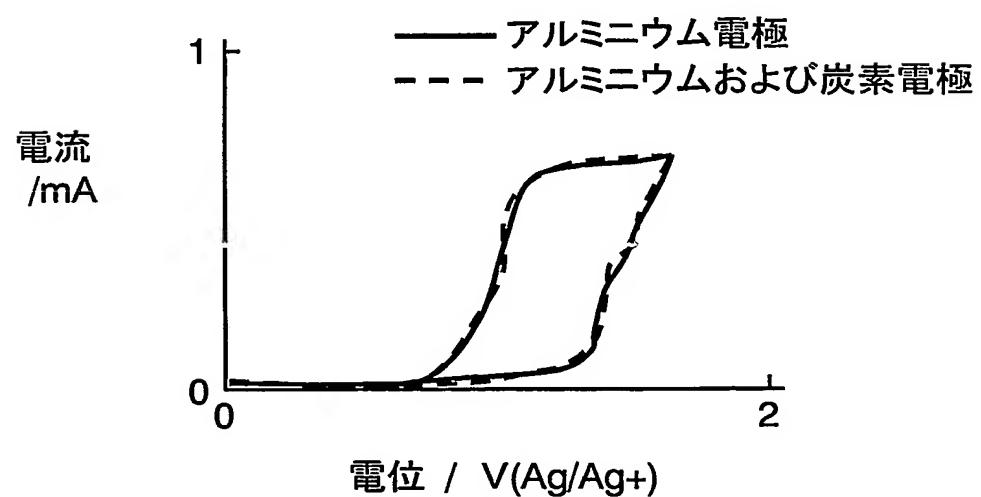


FIG. 20



図面の参照符号の一覧表

- 1 Al_4C_3 組成の合金層を含む集電体
- 1a、1b 合金層
- 2 電極層
- 2a、15 活性炭
- 2b、28 導電助剤
- 2c、29 バインダ
- 3 電極体
- 4、11、40 セパレータ
- 5、12 リード線
- 6 リングパッキン
- 7 シーリング材
- 8、9、30、31、35、36、48 ケース
- 10、27 電極箔
- 13、33 封口ゴム
- 14 フッ化アルミニウム
- 15a 陽極の活性炭
- 15b 陰極の活性炭
- 16 電解液
- 17 アニオン
- 18 カチオン
- 19 プラズマ処理用チャンバー
- 20 プラズマ発生用チャンバー
- 21 チャンバー接続孔
- 22 ガス導入孔
- 23 高周波電源
- 24A、24B 電極
- 25 プラズマ導出孔
- 26 プラズマ導入孔
- 27a 未処理電極箔
- 27b 処理済み電極箔
- 31a、36a フッ化アルミニウム層
- 32、34、37、52 素子
- 38a、53a 陽極集電部
- 38b 陽極電極部
- 39a、54a 陰極集電部

39b 陰極電極部

- 41 封口部材
- 42 リード板
- 43 陽極端子
- 44 陰極端子
- 45 接続バー
- 46 注入口
- 47 調圧弁
- 49 含フッ素溶液
- 50 対極
- 51 直流電源
- 55 車軸
- 56 モータ
- 57 燃料電池
- 58 キャパシタユニット
- 59A 水素タンク
- 59B 加湿装置
- 59C 水タンク
- 59D エアーコンプレッサ
- 59E モータコントローラ
- 60A 充放電制御回路

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ H01G9/058, 9/016, 9/155

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ H01G9/058, 9/016, 9/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-288849 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims; Par. Nos. [0019], [0037], [0056] & EP 989571 A1 & US 2002/138958 A1	1-2 3-4,6-16
Y	JP 04-088153 A (Nippon Light Metal Co., Ltd.), 23 March, 1992 (23.03.92), Claims (Family: none)	1-4,6-16
Y	JP 11-007962 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Claims; Par. Nos. [0024] to [0025], [0041] (Family: none)	1-4,6-16

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April, 2005 (15.04.05)Date of mailing of the international search report
10 May, 2005 (10.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000630

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-164466 A (Toyota Motor Corp.), 16 June, 2000 (16.06.00), Par. No. [0014] (Family: none)	1-4, 6-16
P, X	WO 2004/087984 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 14 October, 2004 (14.10.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-2
A	JP 10-509560 A (MAXWELL LABORATORIES INC.), 14 September, 1998 (14.09.98), Full text; all drawings & WO 96/11486 A1	1-16
A	JP 06-256008 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 September, 1994 (13.09.94), Full text; all drawings & WO 94/011301 A1	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/000630

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the inventions of claims 1, 3, 6 ("an electric double-layer capacitor comprising a case, an element, a separator, and electrolyte wherein the element is composed by winding or laminating a pair of polarizable electrodes with the separator interposed between the paired electrodes, placing them in the case together with the electrolyte, and sealing the case") is obviously not novel since it is disclosed in document JP 11-288849 cited by the applicant as the prior art.

Consequently, since the common technical feature makes no contribution overt the prior art, the common technical feature cannot be a special technical feature within the meaning of (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000630

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

PCT Rule 13.2, second sentence. Therefore, the inventions of claims 1, 3, 6 do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01G9/058, 9/016, 9/155

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ H01G9/058, 9/016, 9/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-288849 A(松下電器産業株式会社)1999.10.19., 特許請求の範囲、第[0019]、[0037]、[0056]段落 &EP 989571 A1&US 2002/138958 A1	1-2
Y	J P 04-088153 A(日本軽金属株式会社)1992.03.23, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	3-4, 6-16
Y	J P 11-007962 A(日本電池株式会社)1999.01.12, 特許請求の範囲、第[0024]-[0025]、[0041]段落(ファミリーなし)	1-4, 6-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 04. 2005

国際調査報告の発送日 10.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

桑原 清

5R 9375

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 1 6 4 4 6 6 A (トヨタ自動車株式会社) 2000.06.16, 第[0014]段落(ファミリーなし)	1-4, 6-16
P, X	WO 2004/087984 A1 (東洋アルミニウム株式会社) 2004.10.14, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-2
A	J P 1 0 - 5 0 9 5 6 0 A (マクスウェル ラボラトリーズ インコーポレイテッド) 1998.09.14, 全文, 全図 & WO 96/11486 A1	1-16
A	J P 0 6 - 2 5 6 0 0 8 A (ダイキン工業株式会社) 1994.09.13, 全文, 全図 & WO 94/011301 A1	5

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1,3,6に係る発明の共通の事項（「ケースと、素子と、セパレータと、電解液とを備え、前記素子は一対の分極性電極が前記セパレータをその間に介在させた状態で巻回と積層のうちのいずれか一方で構成され、前記電解液とともに前記ケース内に挿入され封止されている電気二重層キャパシタ」）は、出願人が背景技術として示した文献：特開平11-288849号公報などに開示され、新規でないことが明らかであり、結果として、上記の共通する事項は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。よって、請求の範囲1,3,6に係る発明は発明の単一性の要件を満たしていない

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。